

RECEIVED

23 MAR 2004

PCT



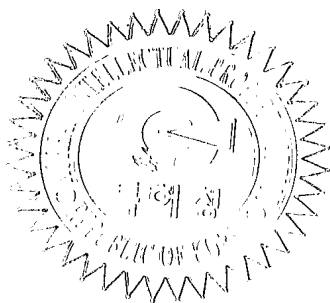
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2004-0010473
Application Number

출원 년 월 일 : 2004년 02월 17일
Date of Application
FEB 17, 2004

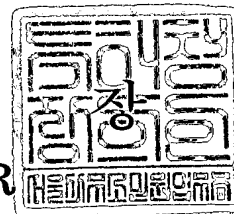
출원인 : 대한민국 (경상대학교 총장)
Applicant(s)
GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY



2004 년 03 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】 특허출원서
 【권리구분】 특허
 【수신처】 특허청장
 【제출일자】 2004.02.17
 【발명의 명칭】 액체 전해질을 사용한 나트륨/유황 전지
 【발명의 영문명칭】 NaS battery using liquid electrolyte
 【출원인】

【명칭】 대한민국 (경상대학교 총장)

【출원인코드】 2-1999-052133-8

【대리인】

【성명】 이덕록

【대리인코드】 9-1998-000461-7

【포괄위임등록번호】 2002-037493-1

【발명자】

【성명의 국문표기】 류동현

【성명의 영문표기】 RYU, Dong Hyun

【주민등록번호】 760725-1573216

【우편번호】 556-905

【주소】 전라남도 여수시 돌산읍 평사리 1099

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박철완

【성명의 영문표기】 PARK, Chul Wan

【주민등록번호】 731216-1820717

【우편번호】 630-512

【주소】 경상남도 마산시 회원구 구암2동 구암대동 2차아파트 202-1908

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 안효준

【성명의 영문표기】 AHN, Hyo Jun

【주민등록번호】 620624-1047012

【우편번호】	660-100
【주소】	경상남도 진주시 신안동 평거현대2차아파트 201동 1303호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김봉준
【성명의 영문표기】	KIM,Bong Jun
【주민등록번호】	780314-1840818
【우편번호】	645-240
【주소】	경상남도 진해시 제황산동 28-485 9/2
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이은미
【성명의 영문표기】	LEE,Eun Mi
【주민등록번호】	811226-2829713
【우편번호】	660-110
【주소】	경상남도 진주시 평거동 737번지 신안평거한보타운 102동 408호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류호석
【성명의 영문표기】	RYU,H0 Suk
【주민등록번호】	740106-1829211
【우편번호】	660-330
【주소】	경상남도 진주시 하대동 일신아파트 3동 908호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상원
【성명의 영문표기】	LEE,Sang Won
【주민등록번호】	790429-1821216
【우편번호】	630-850
【주소】	경상남도 마산시 회원구 내서읍 상곡주공아파트 104동 1508호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김기원
【성명의 영문표기】 KIM,Ki Won
【주민등록번호】 561202-1094011
【우편번호】 660-110
【주소】 경상남도 진주시 평거동 한보아파트 101동 1409호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 안주현
【성명의 영문표기】 AHN,Jou Hyeon
【주민등록번호】 591017-1037636
【우편번호】 660-100
【주소】 경상남도 진주시 신안동 평거현대2차아파트 202동 1204호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이재영
【성명의 영문표기】 LEE,Jai Young
【주민등록번호】 390822-1010519
【우편번호】 305-755
【주소】 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 107동 902호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정상식
【성명의 영문표기】 JEONG,Sang Sik
【주민등록번호】 731115-1830214
【우편번호】 660-180
【주소】 경상남도 진주시 수정동 6-11
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정병수
【성명의 영문표기】 JUNG,Byung Su
【주민등록번호】 750516-1927212



1020040010473

출력 일자: 2004/3/6

【우편번호】	670-803
【주소】	경상남도 거창군 거창읍 대동리 27-22
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이덕준
【성명의 영문표기】	LEE,Duck Jun
【주민등록번호】	771201-1231221
【우편번호】	645-750
【주소】	경상남도 진해시 풍호동 우성아파트 105동 102호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최영진
【성명의 영문표기】	CHOI,Young Jin
【주민등록번호】	801107-1860629
【우편번호】	641-550
【주소】	경상남도 창원시 사파동 116번지 10-4
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김진규
【성명의 영문표기】	KIM,Jin Kyu
【주민등록번호】	770620-1917217
【우편번호】	660-100
【주소】	경상남도 진주시 신안동 17-4
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이덕록 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	18 면 38,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	5 항 269,000 원



1020040010473

출력 일자: 2004/3/6

【합계】	307,000	원
【면제사유】	국가	
【면제후 수수료】	0	원

【요약서】**【요약】**

본 발명은 상온에서 안정적으로 작동하는 개량된 형태의 나트륨/유황 전지에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 고상의 나트륨 음극(나트륨 화합물, 나트륨이온을 함유한 카본, 나트륨금속산화물 등을 포함); 고상의 유황 양극(황, 황화물인 황화철, 황화니켈 등을 포함); 및 나트륨염과 글리미계 또는 카보네이계 등 유기용매를 셀가드에 함침시킨 액체 전해질로 이루어지는 나트륨/유황 전지에 관한 것이다.

본 발명의 나트륨/유황 전지는 상온에서 작동하는 기존의 나트륨/유황 전지의 단점인 폭발성과 300℃ 이상의 제한된 작동온도를 개선하였고, 액체 전해질을 사용함으로써 고체고분자 전해질로 이루어진 기존 전지의 단점인 제조과정의 어려움을 개선하였다.

【대표도】

도 1

【색인어】

나트륨/황전지, 나트륨/황화니켈전지, 나트륨/황화철전지, 액체전해질, 나트륨음극, 유황양극

【명세서】

【발명의 명칭】

액체전해질을 사용한 나트륨/유황 전지 {NaS battery using liquid electrolyte}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 고상의 나트륨, 70wt% 유황 전극으로 구성된 나트륨/유황 전지의 방전곡선을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 고상의 나트륨, 50wt% 유황 전극으로 구성된 나트륨/유황 전지의 방전곡선을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 한 개의 방전평탄 전압구간을 가지는 고상의 나트륨, 유황 전극으로 구성된 나트륨/유황 전지의 방전곡선을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 고상의 나트륨, 유황 전극으로 구성된 나트륨/유황 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 카본 전극에 대한 나트륨이온의 충·방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 고상의 나트륨, 황화철 전극으로 구성된 나트륨/황화철 전지의 방전곡선을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 고상의 나트륨, 황화니켈 전극으로 구성된 나트륨/황화니켈 전지의 방전곡선을 나타낸 그래프이다.



도 8은 본 발명에 따른 고상의 나트륨, 황화니켈 전극으로 구성된 나트륨/황화니켈 전지의 싸이클 특성을 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <9> 본 발명은 개량된 형태의 상온형 나트륨/유황 전지에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 본 발명은 고상의 나트륨 음극(나트륨 화합물, 나트륨이온을 함유한 카본, 나트륨금속산화물 등을 포함); 고상의 유황 양극(황, 황화물인 황화철, 황화니켈 등을 포함); 및 나트륨염과 글리미제 또는 카보네이제 등 유기용매를 셀가드에 함침시킨 액체 전해질로 이루어지는 나트륨/유황 전지에 관한 것이다.
- <10> 나트륨은 표준환원전위가 $-2.71V$ 로서, 이것을 이용하면 $2V$ 이상의 셀전압을 얻을 수 있으므로, 음극 재료로서 각광받고 있다. 더욱이, 나트륨은 지각 속에 평균 2.63% 가 함유되어 있어 자원이 풍부한 원소이며, 가격이 약 $\$47/\text{ton}$ (USA)로 저렴하므로 매우 매력적인 재료이다. 또한 황도 자원이 풍부하고 가격이 매우 저렴한 원소이다. 따라서 나트륨과 황으로 전지를 구성하면, 제조원가가 다른 전지에 비하여 매우 저렴하다. 특히, 기존의 리튬/유황 전지에 비하여 고가의 리튬 대신 나트륨을 사용하므로 경제성이 높다.
- <11> 1967년 미국의 포드사에서 나트륨 이온의 높은 전도성을 가지는 나트륨베타알루미나전해질을 고안한 이래 매우 많은 연구와 특허가 출원되었다. 그러나 나트륨 이온의 높은 전도성을 유지하기 위해서는 300°C 이상의 고온을 유지하여야



한다. 따라서 나트륨 음극과 유황 양극은 300℃에서 액상으로 존재하며, 매우 큰 반응성과 폭발성을 갖는다. 따라서 기존의 나트륨/유황 전지도 위와 같은 구조이므로 셀의 부식성, 접합성 및 안전성 등 많은 문제점을 가지고 있다.

<12> 기존의 고온형 액상나트륨/세라믹 전해질/액상유황 전지의 문제점을 해결하기 위하여 나트륨/유황 전지의 세 가지 구성요소 중 전해질은 기존의 세라믹 전해질 대신에 고체고분자 전해질을 사용, 액상의 음극 및 양극 전극은 고상으로 대체한 나트륨/유황 전지에 대한 특허가 등록된 바 있다(등록번호 제0402109호). 그러나 고체고분자 전해질은 이온전도도가 상당히 낮고 제조 과정이 복잡하고 제조비용이 높다는 단점이 있는 반면에 액체 전해질은 상온에서의 이온전도성이 높은 유기용매이며 제조와 사용이 간단하다는 장점이 있으나, 액체 전해질을 나트륨/유황 전지에 적용한 연구결과가 아직 보고된 적은 없다. 또한 나트륨금속이나 황을 대체할 수 있는 개량형 나트륨/유황 전지에 대한 연구도 없었다.

<13> 따라서, 본 발명의 목적은 기존의 고체고분자 전해질을 대체할 수 있는 나트륨/유황 전지에 적합한 액체 전해질을 제시하고, 액상의 나트륨 음극과 유황 양극을 대체할 수 있는 고상의 나트륨 양극과 유황 양극을 제시함으로써, 고체상태에서 상온에서도 작동하는 나트륨/유황 전지를 제공하는 것이다. 특히, 상기와 같은 액체 전해질과 고상의 나트륨 음극, 유황 양극을 이용함으로써 기존의 나트륨/유황 전지의 단점으로 알려진 안전성과 제한적 작동온도 문제의 해결점을 제시하고, 기존 전지의 단점을 개선하는 것이다.

<14> 본 발명의 또 다른 목적은 나트륨이나 황보다 상온에서 더욱 안정적이고 충·방전특성이 개선된 전극(예를 들면, 나트륨을 대신할 수 있는 탄소 혹은 나트륨-탄소화합물, 황을 대체할 수 있는 황화철, 황화니켈 등의 금속황화물)을 제시하는 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 본 발명의 상기 목적은, 고상의 나트륨 음극, 고상의 유황 양극, 및 나트륨염과 용매를 셀가드에 함침시킨 액체 전해질로 이루어지는 나트륨/유황 전지; 또는 고상의 나트륨이온을 함유한 카본 음극, 고상의 유황 양극, 및 나트륨염과 용매를 셀가드에 함침시킨 액체 전해질로 이루어지는 나트륨/유황 전지; 또는 고상의 나트륨 음극, 고상의 황화니켈 양극, 및 나트륨염과 용매를 셀가드에 함침시킨 액체 전해질로 이루어지는 나트륨/황화니켈 전지; 또는 고상의 나트륨 음극, 고상의 황화철 양극, 및 나트륨염과 용매를 셀가드에 함침시킨 액체 전해질로 이루어지는 나트륨/황화철 전지를 제조하고, 상기 전지가 상온에서도 작동하며 우수한 충·방전특성을 나타내는 것을 실험을 통해 확인함으로써 달성하였다.

<16> 이하, 본 발명의 구성 및 작용을 설명한다.

【발명의 구성 및 작용】

<17> 본 발명은 기존의 나트륨/유황 전지의 단점인 안전성과 300℃ 이상의 제한된 작동온도를 개선하여 상온에서도 안정적으로 작동하며, 제조공정이 용이할뿐만 아니라 우수한 충·방전특성을 나타내는 개량된 형태의 나트륨/유황 전지에 관한 것이다.

<18> 본 발명의 나트륨/유황 전지는, 고상의 나트륨 음극(나트륨 화합물, 나트륨이온을 함유한 카본, 나트륨금속산화물 등을 포함); 고상의 유황 양극(황, 황화물인 황화철, 황화니켈 등을 포함); 및 나트륨염과 글리미계 용매 또는 카보네이계 용매를 셀가드에 함침시킨 액체 전해질로 이루어진다.

<19> 상기 글리미계 액체 전해질의 조성비는 글리미계 용매에 나트륨염 0.1~2.0 mol농도로 이루어진다. 상기 카보네이트계 액체 전해질의 조성비 또한 카보네이트계 용매에 나트륨염 0.1

~2.0 mol농도로 이루어진다. 상기 액체 전해질을 분리막의 역할을 하는 셀가드에 함침시켜 전해질로 사용한다.

- <20> 상기 고상의 유황 양극의 조성비는 유황 70wt%, 탄소 15wt%, 폴리에틸렌옥사이드 15wt% 또는 유황 50wt%, 탄소 30wt%, 폴리에틸렌옥사이드 20wt%로 이루어진다. 상기 고상의 황화합물 양극은 NiS 분말 또는 FeS₂ 분말로 이루어진다. 상기에서 유황은 활성유황, 유기황, 유기황 화합물 및 황을 이용한 합금으로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용할 수 있다.
- <21> 상기 고상의 나트륨 음극은 나트륨 금속, 나트륨 분말, 나트륨 합금, 나트륨 화합물, 나트륨 이온을 함유한 카본 및 나트륨금속산화물로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용할 수 있다.
- <22> 상기 액체 전해질 제조에 사용되는 글리미계 용매는 모노에틸렌, 디에틸렌, 트리에틸렌, 테트라에틸렌, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 및 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용한다.
- <23> 상기 액체 전해질 제조에 사용되는 카보네이트계 용매는 EC (ethylene carbonate), PC (propylene carbonate) 등의 높은 유전율 상수값을 가진 용매가 해당된다. 이들은 높은 전도도를 가지고 있기 때문에 상업적으로 응용이 기대되고 있다.
- <24> 상기 나트륨염은 나트륨니트레이트, 나트륨트리플로로메타술포네이트 및 나트륨트리메타술포네이트아미드로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용한다.
- <25> 상기와 같이 제조한 나트륨/유황 전지는 방전용량이 상온에서 양극활물질당 650 mAh/g 이상의 용량을 나타내었다.

- <26> 상기 액체 전해질을 제조하기 위하여 용매와 염을 매우 균질하게 혼합시키는 방법으로는 교반기, 혼합기, 초음파기 등을 사용할 수 있다.
- <27> 상기 액체 전해질 제조시 용매와 나트륨염의 혼합은 교반기를 사용하여 혼합한다. 특히, 전자석과 용기, 마그네틱바로 이루어진 교반기를 이용하여 전해질을 제조하는 공정에서, 상기 마그네틱바는 용기와 적절하게 닿을 수 있는 모든 형태를 가질 수 있으며, 용기는 삼각플라스크 형상 또는 다면체 형상을 가지며, 상기 마그네틱바의 재질은 스테인리스스틸, 철강 등과 같은 금속재료를 사용할 수 있다.
- <28> 이하, 본 발명의 구체적인 방법을 실시예를 들어 상세히 설명하고자 하지만 본 발명의 권리범위는 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- <29> 실시예 1 : 나트륨/유황 전지용 액체 전해질의 제조
- <30> 두 가지 조성의 액체 전해질을 각각 제조하였다. 먼저, 나트륨염을 0.1~2.0 mol 농도로 시료를 적정하고, 용매로는 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트를 사용하였으며, 이들을 교반기에서 3시간 동안 교반하여 균질하게 혼합된 점성의 액상을 제조하였다. 그 후, 셀가드에 액체 전해질을 함침시켜 전해질로 사용하였다. 상기 과정은 아르곤 분위기의 글러브박스에서 실시하였다.
- <31> 위와 별도로, 나트륨염을 0.1~2.0 mol 농도로 시료를 적정하고, 용매로는 테트라에틸렌 글리콜디메틸에테르를 사용하였으며, 이것을 교반기에서 3시간 동안 교반하여 균질하게 혼합된 점성의 액상을 제조하였다. 그 후, 셀가드에 액체 전해질을 함침시켜 전해질로 사용하였다. 상기 과정은 아르곤 분위기의 글러브박스에서 실시하였다.

<32> 실시예 2 : 나트륨 전극 및 유황/황화합물 전극의 제조

<33> 음극으로는 나트륨 금속을 전극으로 사용하였으며, 양극으로는 유황 또는 황화합물을 전극으로 사용하였다.

<34> 상기 나트륨 전극은 sodium lump를 글러브박스(glove box) 안에서 두께 1mm 이하의 얇은 원형으로 잘라서 사용하였다.

<35> 상기 유황 전극은 두 종류를 제조하였는데 유황 70wt%, 탄소 15wt%, 폴리에틸렌옥사이드 15wt% 또는 유황 50wt%, 탄소 30wt%, 폴리에틸렌옥사이드 20wt%를 시료로서 적정하고, 아세트로니트릴을 용매로 사용하였으며, 상기 시료와 용매의 질량비는 1:4로 하였다. 폴리에틸렌옥사이드와 아세트로니트릴을 교반기로 24시간 교반한 후 이것을 애트리터에 유황, 탄소와 같이 넣어 약 2시간 동안 혼합시킨 후, 이를 유리판에 부어 건조시킨 후 10^{-3} 토르, 50°C 에서 12시간 동안 진공건조시켜 필름상의 유황 전극을 제조하였다. 상기의 방법은 일반 대기 중에서 실시하였다.

<36> 상기 황화합물 전극으로는 황화니켈 전극과 황화철 전극을 제조하였으며, 먼저 황화니켈 전극은 니켈 20wt%, 유황 80wt%로서 시료를 적정하고, NMP를 용매로 사용하였으며, 용매와 시료의 비는 1cc/0.5g이며, 교반한 후 이것을 알루미늄포일에 부어 건조시킨 후 10^{-3} 토르, 50°C 에서 12시간 동안 진공건조시켜 필름상의 황화니켈 전극을 제조하였다. 상기의 방법은 일반 대기 중에서 실시하였다. 황화철 전극은 황화철 파우더(powder)를 70wt%, 탄소 15wt%, 폴리에틸렌옥사이드 15wt%로서 시료를 적정하고, 아세트로니트릴을 용매로 사용하였으며, 시료와 용매의 비는 1:4wt%이며, 폴리에틸렌옥사이드와 아세트로니트릴을 교반기로 24시간 교반한 후 이것

을 애트리트에 황화철, 탄소와 같이 넣어 약 2시간 동안 혼합시킨 후, 이를 유리판에 부어 건조시킨 후 10^{-3} 토르, 50°C 에서 12시간 동안 진공건조시켜 필름상의 황화철 전극을 제조하였다. 상기의 방법은 일반 대기 중에서 실시하였다.

<37> 실시예 3 : 나트륨/유황 전지의 방전 특성

<38> 아르곤 가스의 분위기에서 음극, 전해질, 양극 순서로 적층하여 나트륨/액체전해질/유황 전지를 구성하였다. 상기 전해질은 실시예 1에서 제조한 전해질을 사용하였고, 나트륨 전극 및 유황 전극은 실시예 2에서 제조한 전극을 사용하였다. 나트륨/유황 전지의 방전특성을 알아보기 위하여 방전 테스트기를 사용하여 방전용량을 측정하였다. 전극실험조건은 액체 전해질의 경우, 상온에서 휴지시간을 1시간 동안 유지한 다음, 방전전류밀도를 100mA/g.sulfur , 종지전압은 1.2V 로 하였다. 도 1과 도 2는 상기 글리미계 액체 전해질을 사용한 나트륨/유황 전지의 방전 특성을 실험한 그래프로서 상온에서 70wt% 유황인 경우는 648mAh/g.sulfur 의 방전용량을 얻었고 50wt% 유황인 경우는 663mAh/g.sulfur 의 방전용량을 얻었다. 도 3은 상기 카보네이트계 액체 전해질을 사용한 나트륨/유황 전지의 방전 특성을 실험한 그래프로서 상온에서 269mAh/g.sulfur 의 방전용량을 얻었다.

<39> 실시예 4 : 나트륨이온을 함유한 카본 전극의 제조 및 방전 특성

<40> 음극으로서, 나트륨이온을 함유한 카본을 사용할 수 있는 가능성을 조사하기 위하여, 탄소내의 나트륨이온의 삽입, 탈리반응을 전기화학적인 방법으로 실험하였다. 카본 전극 제조방법은 다음과 같다. Graphite : PVdF : Carbon = 8 : 1.5 : 0.5 로 하여 분말을 건식으로 마찰

(attrition) 볼밀링을 10분간 한 후 분말을 채취하여 0.5g 당 NMP 2cc와 혼합하여 슬러리를 제조하고 어느 정도 막대로 저어준 다음 Cu 호일($3 \times 9.5 \text{ cm}^2$)위에 캐스팅을 하여 진공 건조시켰다. 그런 다음 가로 1cm, 세로 1cm의 정사각형으로 자르고 아세트로니트릴을 용매로 사용하였으며, 상기 시료와 용매의 질량비는 1:4로 하여 카본 전극을 제조하였다. 한편 상기 나트륨을 카본에 첨가하기 위하여, 실시예 2와 같은 방법으로 나트륨전극을 구성하였다. 도 5는 실시예 1의 액체 전해질을 사용한 실험으로 카본내의 나트륨이온의 삽입반응을 나타내는 그래프로서 상온에서 103 mAh/g.carbon의 방전용량을 얻었다. 상기의 방법은 글러브박스(glove box) 안에서 실시하였다.

<41> 실시예 5 : 나트륨/황화철 전지의 방전 특성

<42> 아르곤 가스의 분위기에서 음극, 전해질, 양극 순서로 적층하여 나트륨/액체전해질/황화철 전지를 구성하였다. 상기 전해질은 실시예 1에서 제조한 전해질을 사용하였고, 나트륨 전극 및 황화철 전극은 실시예 2에서 제조한 전극을 사용하였다. 나트륨/황화철 전지의 방전특성을 알아보기 위하여 방전 테스트기를 사용하여 방전용량을 측정하였다. 전극실험조건은 글리미계 액체 전해질의 경우, 상온에서 휴지시간을 1시간 동안 유지한 다음, 방전전류밀도를 100mA/g.sulfur, 종지전압은 0.9V로 하였다. 도 6은 상기 글리미계 액체 전해질을 사용한 나트륨/황화철 전지의 방전 특성을 실험한 그래프로서 상온에서 284mAh/g.sulfur의 방전용량을 얻었다.

<43> 실시예 6 : 나트륨/황화니켈 전지의 방전특성

<44> 아르곤 가스의 분위기에서 음극, 전해질, 양극 순서로 적층하여 나트륨/액체전해질/황화니켈 전지를 구성하였다. 상기 전해질은 실시예 1에서 제조한 전해질을 사용하였고, 나트륨 전극 및 황화니켈 전극은 실시예 2에서 제조한 전극을 사용하였다. 나트륨/황화니켈 전지의 방전특성을 알아보기 위하여 방전 테스트기를 사용하여 방전 용량을 측정하였다. 전극실험조건은 글리미계 액체 전해질의 경우, 상온에서 휴지시간을 1시간 동안 유지한 다음, 방전전류밀도를 100mA/g.sulfur, 중지전압은 0V로 하였다. 도 7은 상기 글리미계 액체전해질을 사용한 나트륨/황화니켈 전지의 방전특성을 실험한 그래프로서 상온에서 548mAh/g.sulfur의 방전용량을 얻었다.

【발명의 효과】

<45> 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 종래의 나트륨/유황 전지의 문제점을 해결하기 위하여 나트륨/유황 전지의 세 가지 구성요소 중 전해질은 기존의 세라믹전해질(고체고분자 전해질) 대신에 액체 전해질을 사용하고, 액상의 음극 및 양극 전극은 고상으로 대체함으로써, 종래의 나트륨/세라믹전해질/유황 전지의 문제점으로 지적되어온 액상의 누액에 의한 안정성과 반응생성물에 의한 부식성, 셀제조시의 접합성 및 300℃ 이상인 세라믹전해질의 작동온도구간 제한성 등의 여러 가지 복합적인 문제점을 한꺼번에 해결하였으며, 상온에서도 안정적으로 작동하는 효과가 있을뿐만 아니라, 원료의 가격이 저렴하여 가격경쟁력이 높은 나트륨/유황 전지를 제공하므로, 이는 산업상 매우 유용한 발명인 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

고상의 나트륨 음극; 나트륨염을 0.1~2.0mol 첨가한 글리미제 용매 또는 카보네이트계 용매를 셀가드에 함침시켜 이루어진 액체 전해질; 및 유황 10~100wt%, 탄소 0.001~50wt%, 폴리에틸렌옥사이드 0.001~50wt%로 이루어진 고상의 유황 양극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 나트륨/유황 전지.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 음극 중 나트륨은 나트륨금속, 나트륨분말, 나트륨합금, 나트륨 화합물, 나트륨이온을 함유한 카본 및 나트륨금속산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나트륨/유황 전지.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 양극 중 유황은 황성유황, 유기황, 유기황 화합물 및 NiS, FeS₂, PbS 등의 황화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나트륨/유황 전지.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 액체 전해질 중 나트륨염은 나트륨니트레이트, 나트륨트리플로로 메타술포네이트 및 나트륨트리메타술포네이트아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나트륨/유황 전지.

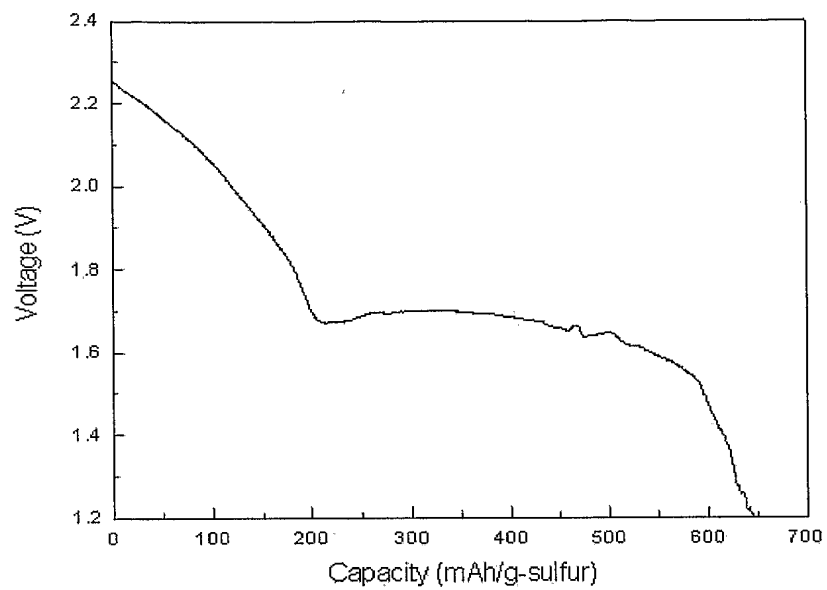
【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 액체 전해질 중 용매는 모노에틸렌, 디에틸렌, 트리에틸렌, 테트라에틸렌, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌 카보네이

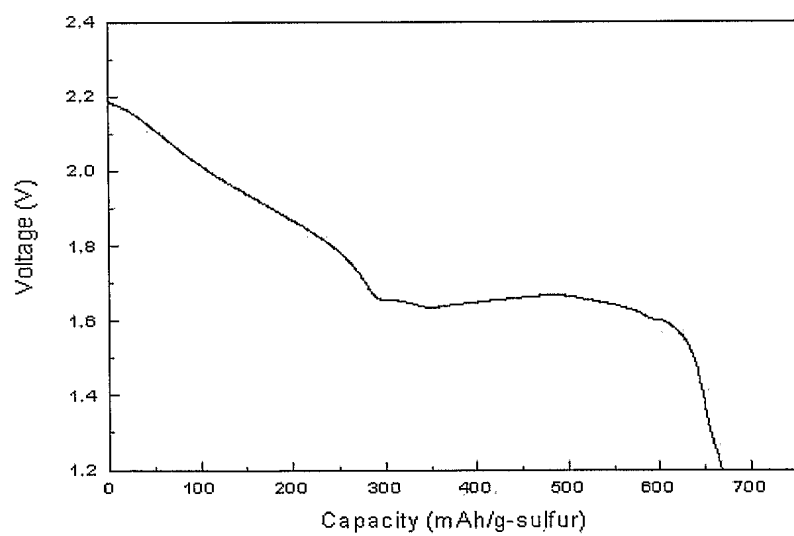
트, 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나트륨/유황 전지.

【도면】

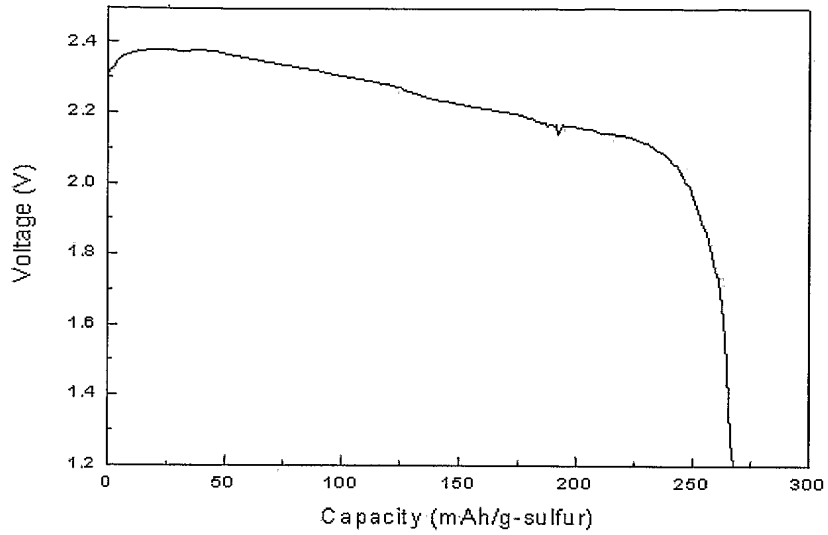
【도 1】



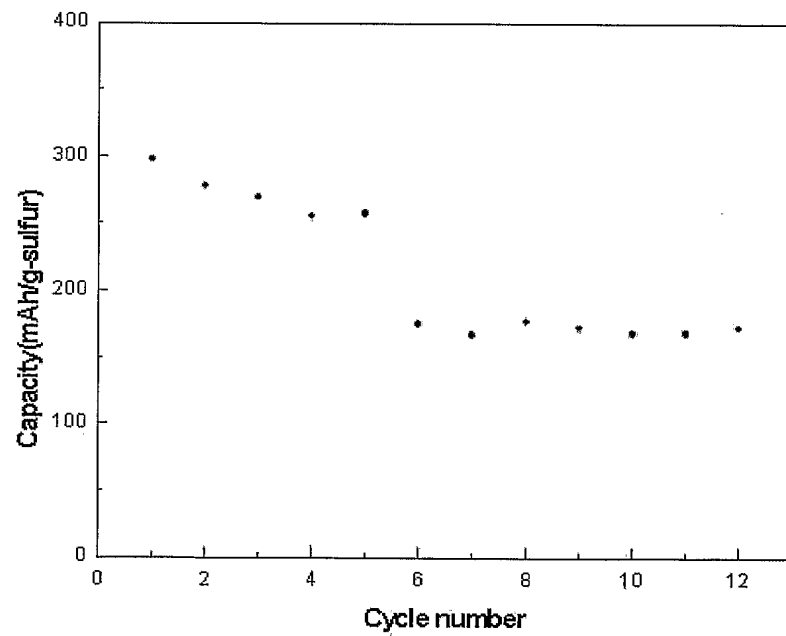
【도 2】



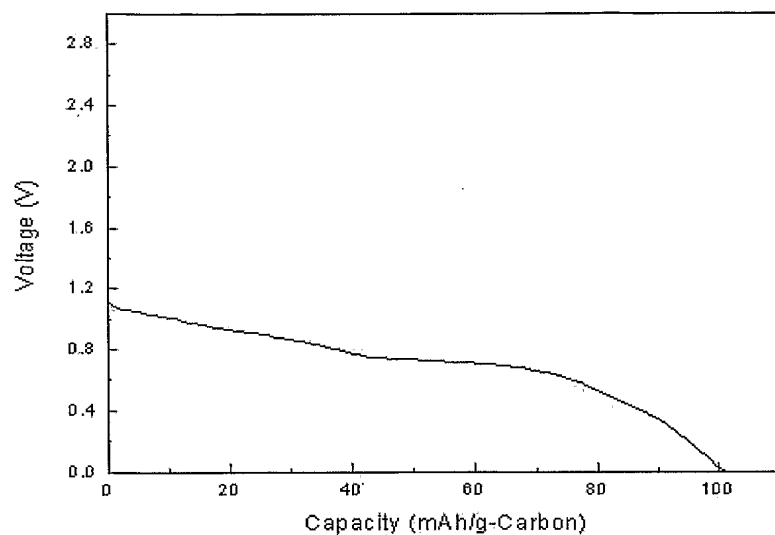
【도 3】



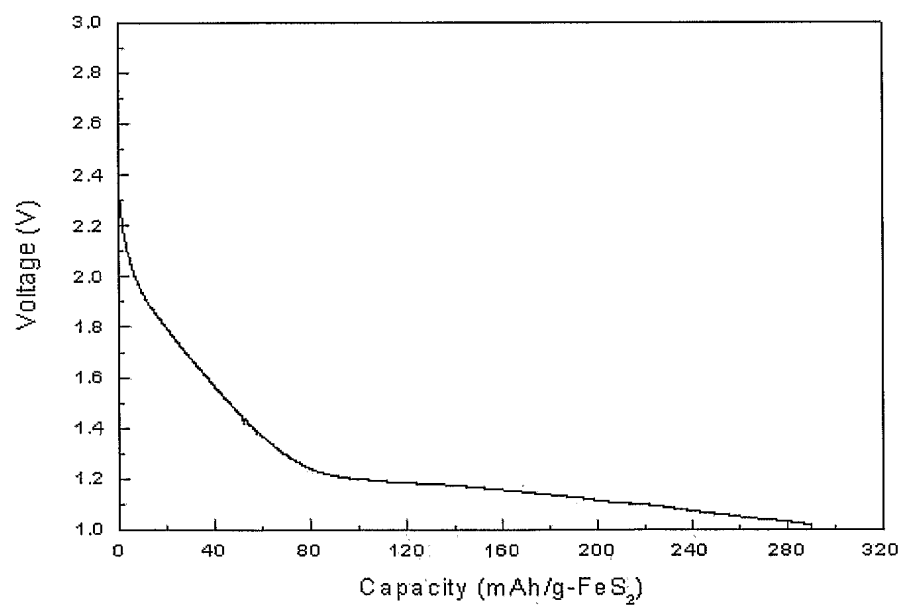
【도 4】



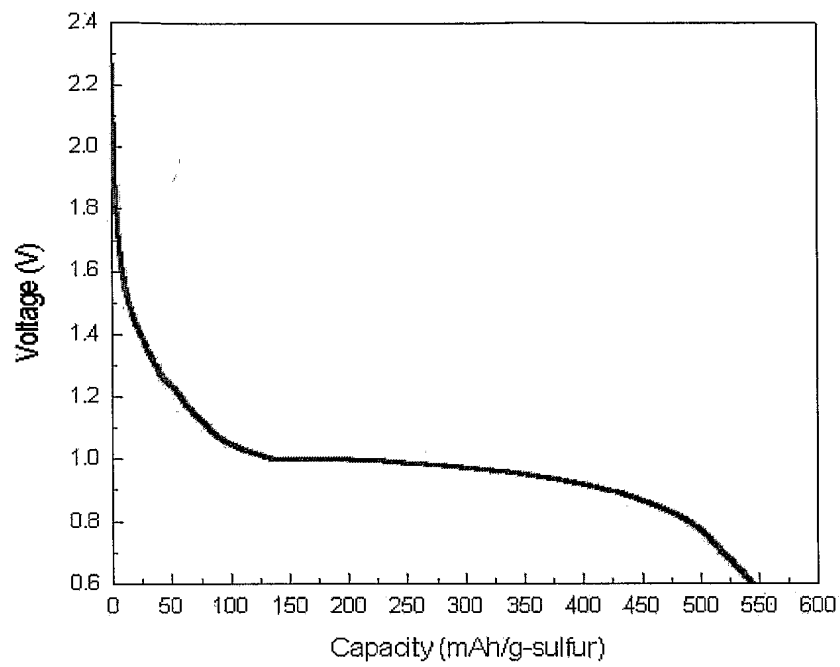
【도 5】



【도 6】



【도 7】



【도 8】

